

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110129

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/10

(21)Application number : 08-265719

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1996

(72)Inventor : SATAKE JUN
URAKI HISATSUGU
KAMIMURA TOSHIFUMI
IDA YASU HARU

(54) RECORDING SOLUTION FOR INK-JET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject recording solution capable of developing excellent dispersion stability and delivery stability at a nozzle, by dispersing a specific treated pigment into an aqueous liquid.

SOLUTION: This recording solution is obtained by dispersing (B) a treated pigment (e.g. one having 10-150nm average particle diameter obtained by laser light scattering method) which is prepared by dispersing an organic pigment (B1) such as a quinacridone-based pigment or a phthalocyanine-based pigment into a solvent (B2) having no reactivity to sulfonic acid such as N-methyl-2-pyrrolidone or sulfolane and treating the organic pigment with a sulfonating agent (B3) such as a sulfonated pyridine salt or sulfamic acid into (A) an aqueous liquid. Preferably, the recording solution comprises 0.1-10wt.% of the solid content of the component B with respect to dispersibility. The component B is considered to contain a sulfonic group on the surface of its particle so that improvement in dispersibility of the component B to the component A and reduction in size of the dispersion can be actualized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3141792

[Date of registration] 22.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Recording ink for ink jets characterized by being the processing pigment which this organic pigment distributed the organic pigment in the solvent which does not have reactivity with a sulfonic acid in the recording ink for ink jets which comes to distribute an organic pigment in a water liquid, and was processed by the appropriate back sulfonation agent.

[Claim 2] Recording ink for ink jets with which this organic pigment is characterized by being the processing pigment which does not have a sulfonic group substantially inside the particle of a pigment, but has a sulfonic group on the particle front face of a pigment in the recording ink for ink jets which comes to distribute an organic pigment in a water liquid.

[Claim 3] Recording ink for ink jets according to claim 1 or 2 with which the solvent which does not have reactivity with a sulfonic acid is characterized by not having an activity proton.

[Claim 4] Recording ink for ink JIETO according to claim 1 or 2 with which the solvent which does not have reactivity with a sulfonic acid is characterized by being a N-methyl-2-pyrrolidone or a sulfolane.

[Claim 5] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 4 any 1 terms to which a sulfonation agent is characterized by being a sulfonation pyridine salt or sulfamic acid.

[Claim 6] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 5 any 1 terms characterized by the mean particle diameter measured by the laser scattering-about method of a processing pigment being 10-150nm.

[Claim 7] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 6 any 1 terms characterized by including a processing pigment 0.1 to 10% of the weight by solid content.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in distributed stability, and relates to the recording ink for ink jets with the good regurgitation stability in a nozzle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as recording ink for ink jets, what dissolved water soluble dye, such as acid dye, direct dye, and basic dye, in a glycol system solvent and water is well used as indicated by JP,53-61412,A, JP,54-89811,A, and JP,55-65269,A. However, as water soluble dye, in order to acquire the stability of recording ink, generally the soluble high thing to water was used, and when the water resisting property of an ink jet record object was bad and spilt water, there was a problem of producing a blot of the color of a record part easily.

[0003] In order to improve such a waterproof defect, the structure of a color is changed or to prepare strong basic recording ink is tried as indicated by JP,56-57862,A. Moreover, aiming at waterproof improvement, using the reaction of the recording paper and recording ink well is also performed as indicated by JP,50-49004,A, JP,57-36692,A, JP,59-20696,A, and JP,59-146889,A. Although these approaches are obtaining effectiveness remarkable about the specific recording paper, when it uses for versatility except a chip and the specific recording paper in that constraint of the recording paper is received, with the recording ink which uses water soluble dye, sufficient water resisting property of a record object is not obtained in many cases.

[0004] Moreover, although there are what distributed thru/or dissolved the oil color in retarder thinner, and a thing which dissolved the oil color in the volatile solvent as waterproof good recording ink, there are an odor of a solvent and a problem of blowdown of a solvent and it is not desirable on an environment. Moreover, there is a problem that solvent recovery etc. is needed depending on the installation of the case where a large quantity is recorded, or equipment. Then, in order to receive the water resisting property of a record object, development of the recording ink which distributed the pigment to the drainage system medium is performed.

[0005] However, a pigment is dramatically difficult to maintain making it distribute as a minute particle unlike a color, and a distributed condition at stability. On the other hand, in the recording ink for ink jets, along with high-resolution-izing of a printer, the diameter of a nozzle is becoming thin and also needs to make the particle diameter of a pigment detailed in connection with this. Moreover, also in the image formation to transparence base materials, such as an over head projector, there is a demand to about the same transparency as a color, and detailed-ization is demanded also from a viewpoint of coloring of a pigment.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention solves the above-mentioned conventional trouble, has stable dispersibility, and is to offer the recording ink for aquosity ink jets with the good regurgitation stability in a nozzle.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the recording ink for ink jets which comes to distribute an organic pigment in a water liquid, after distributing in the solvent which does not have reactivity with a sulfonic acid, by using the processing pigment processed by the sulfonation agent, this invention persons have stable dispersibility and resulted that the recording ink for aquosity ink jets with the good regurgitation stability in a nozzle was obtained in a header and this invention. The processing pigment which comes to process the front face of an organic pigment by the sulfonation agent is considered to have the sulfonic group on the particle front face of a pigment, and the improvement and micrifying of the dispersibility to water of it are attained by work of the processed pigment front face.

[0008] That is, this invention distributes an organic pigment in the recording ink for ink jets which comes to distribute an organic pigment in a water liquid in the solvent with which this organic pigment does not have reactivity with a sulfonic acid, and it is related with the recording ink for ink jets characterized by being the processing pigment processed by the appropriate back sulfonation agent. Moreover, it is related with the recording ink for ink jets characterized by this invention being a processing pigment with which this organic pigment does not have a sulfonic group substantially inside the particle of a pigment, but has a sulfonic group on the particle front face of a pigment in the recording ink for ink jets which comes to distribute an organic pigment in a water liquid.

[0009] As an organic pigment used for this invention Soluble azo pigment, such as insoluble azo pigment, such as **, toluidine red, toluidine MARUN, Hansa Yellow, benzidine yellow, and pyrazolone red, RITORU red, helio bordeaux, pigment scarlet, and Permanent Red 2B, alizarin, an indanthrone, The derivative from vat dye, such as thioindigo

MARUN, Perylene system pigments, such as the Quinacridone system pigments, such as phthalocyanine system pigments, such as a copper phthalocyanine blue and Phthalocyanine Green, the Quinacridone red, and the Quinacridone Magenta, perylene red, and perylene Scarlett, isoindolinone yellow, Pyran SURON systems, such as isoindolinone system pigments, such as isoindolinone Orange, pyran SURON red, and pyran SURON Orange, a thioindigo system pigment, a condensation azo system pigment, a benzimidazolone system pigment, flavan SURON yellow, acyl amide yellow, kino FUTARON yellow, Nickel azo yellow, copper azomethine yellow, a perinon orange, anthrone Orange, dianthraquinonyl red, dioxazine violet, etc. can be illustrated.

[0010] It is desirable from points, such as lightfastness, to use at least one sort of organic pigments chosen from the group which consists of the Quinacridone system pigment, a phthalocyanine system pigment, a benzimidazolone system pigment, an isoindolinone system pigment, and a kino FUTARON system pigment especially. The thing of an organic pigment of a detailed particle is desirable, and its thing with a mean particle diameter of 10–150nm (measured value by the laser scattering-about method) is good.

[0011] the solvent which does not have reactivity with the sulfonic acid used for this invention — an organic pigment — an insoluble solution or difficulty — what is a solvent [****] and does not have an activity proton — especially a N-methyl-2-pyrrolidone or a sulfolane is suitable. in order [which twists the solvent which does not have reactivity with a sulfonic acid to the solvent of an organic pigment] to get wet, and for an organic pigment to get loose, to maintain a condition and to process an organic pigment good by the sulfonation agent — the 3 – 200 weight twice of an organic pigment — the ** **** — things are desirable. If there are few amounts of a solvent than 3 weight of an organic pigment, possibility of being processed while the organic pigment has been a state of aggregation will be high, and a minute particle will be hard to be obtained. On the other hand, if [than 200 weight twice] more, an adverse effect appears in the reactivity of a sulfonation agent, or clearance of a next solvent and washing processing will be great, and the recovery process of a pigment will become serious. Moreover, the substantial throughput of an organic pigment decreases.

[0012] As a sulfonation agent used for this invention, a sulfonation pyridine salt, sulfamic acid, amidosulfuric acid, fluosulfonic acid, chlorosulfuric acid, a sulfur trioxide, an oleum, a sulfuric acid, etc. are mentioned, and a sulfonation pyridine salt or sulfamic acid is suitable especially. Independent or two sorts or more can be mixed and used for a sulfonation agent. After the processing by the sulfonation agent distributing an organic pigment to the solvent which does not have reactivity with a sulfonic acid, heating it at 60–200 degrees C after it adds a sulfonation agent, or heating it at 60–200 degrees C, it adds a sulfonation agent, and it is performed by stirring for 0.5 to 5 hours. After it carries out high-speed stirring by a high speed mixer etc. beforehand and it considers as the shape of a slurry, stirring may shift to quiet stirring, and it may heat-treat, continuing high-speed stirring. Moreover, a high speed may be stirred for the first time after heat-treatment.

[0013] After heat-treating, the solvent and the sulfonation agent which remains which does not have reactivity with a sulfonic acid are removed from the slurry of a pigment. removing — approaches, such as rinsing, an ultrafiltration, and reverse osmosis, centrifugal separation, filtration, etc. are repeated, and are performed. As for the mean particle diameter measured by the laser scattering-about method of a processing pigment, it is desirable that they are 10–150nm and further 10–100nm. When the processing pigment of such a particle size is used, the filtration actuation in manufacture of recording ink is easy, it passes, when recording ink is saved and there is also little sedimentation of the pigment in the time. As for a processing pigment, it is desirable to be contained in the range of 0.1 – 10 weight section by solid content in the recording ink 100 weight section for ink jets in respect of dispersibility.

[0014] the processing pigment which performed sulfonation processing becomes about 10 – 40% of the weight of concentration — as — the inside of a water liquid — adding — as it is — or the usual distribution — short-time **** — it can consider as a watercolor pigment dispersing element easily by things, without passing through the desiccation process of a pigment. Although this watercolor pigment dispersing element can be used as the recording ink for ink jets by diluting to the concentration which is only suitable for printing, and adding and filtering an additive further if needed since it is a dispersing element of the processing pigment particle which shows good dispersibility even if it does not add a dispersant, it performs distribution by the disperser using a dispersant etc. further, and is stable, and it is desirable to consider as the strong fixable recording ink for ink jets. If it distributes further by the usual dispersers, such as a sand mill, a pigment is detailed, without spending distributed time amount seriously, it will be a short time and the recording ink for ink jets of the stable distributed condition will be obtained easily.

[0015] A sand mill, a homogenizer, a ball mill, a paint shaker, the disperser distributed by the cavitation effectiveness in the interior of a room of ultrasonic disperser. high voltage can be used for manufacture of the recording ink for ink jets. Moreover, the disperser of a high speed besides stirring by the agitator which used the usual feather, an emulsifier, etc. can perform mixed stirring.

[0016] the recording ink for ink jets of this invention — the filter of 3 micrometers or less of apertures — it is preferably desirable a filter 1.0 micrometers or less and to filter enough with a filter 0.45 micrometers or less still more preferably. In advance of filtration of a filter, according to centrifugal separation, the thing of a big particle size can also be removed, blinding in filtration with a filter is lessened by this, and the duration of service of a filter becomes long.

[0017] As a water liquid, an aqueous solvent can be used water and if needed. As water, the ion exchange water thru/or distilled water from which the metal ion etc. was removed can be used, and, as for water, it is desirable to be contained in 50 – 98% of the weight of the range in recording ink. An aqueous solvent prevents desiccation in the nozzle part of recording ink, and solidification, is stabilized, makes recording ink inject, and works also as a moisturizer, and it is desirable independent or to mix and to use in 0 – 25% of the weight of the range into recording

ink.

[0018] As an aqueous solvent **, ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, a glycerol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, the ketone alcohol, the diethylene-glycol monobutyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 1, 2-hexandiol, a N-methyl-2-pyrrolidone, a permutation pyrrolidone, 2 and 4, 6-hexane triol, tetra-furfuryl alcohol, 4-methoxy-4 methyl pentanone etc. can be illustrated. Moreover, alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, can also be used in the object which speeds up desiccation of recording ink.

[0019] As for the recording ink for ink jets of this invention, it is desirable that aqueous resin is included in order to strengthen fixable [to a printing hand-ed]. Aqueous resin is contributed also to the dispersibility of a processing pigment. In addition, when a printing hand-ed has ink acceptance nature, it is unnecessary in aqueous resin. As aqueous resin, there is independent [no] respectively, it mixes and the resin of the dissolved water in fuel dissolved in water, and the water-dispersion emulsion resin and colloidal DISUPASHON resin which are distributed in water are used. Specifically, dissolved-water-in-fuel resin and water-dispersion resin, such as acrylic, styrene-acrylic, a polyester system, a polyamide system, a polyurethane system, and a fluorine system, are mentioned as aqueous resin.

[0020] When aiming at fixable [to a printing hand-ed], as for aqueous resin, it is desirable to be used in 0.1 - 10% of the weight of the range into recording ink. If fewer than this amount, a pigment cannot be established firmly. Moreover, if it increases more than this amount, the viscosity of recording ink will rise too much, or regurgitation stability will come to fall. In addition, although there is an inclination which makes viscosity of recording ink high when the resin of dissolved water in fuel is used as aqueous resin, by water-dispersion resin, viscosity can be stopped low and the water resisting property of a record object can be raised more. When using aqueous resin, it is desirable to add neutralizers; such as ammonia, an amine, and inorganic alkali, and to adjust the dissolution of aqueous resin thru/or the stability of distribution.

[0021] Additives, such as a dispersant, surface tension, a regulator of osmosis, an antifungal agent, a chelating agent, and a defoaming agent, can be blended with the recording ink for ink jets of this invention if needed. A dispersant can be used in order to maintain stable distribution of a pigment, or in order to carry out still more stable distribution when aqueous resin cannot be used for the application of a dispersant or. As a dispersant, the activator of anionic, nonionic, cationicity, and both ionicity can be used.

[0022] As an anionic activator **, a fatty-acid salt, an alkyl-sulfuric-acid ester salt, alkylaryl sulfonates, alkyl-naphthalenesulfonate, a dialkyl sulfonate, dialkyl sulfo succinate, alkyl diaryl ether disulfon acid chloride, alkyl phosphate, A polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, a polyoxyethylene-alkyl-aryl-ether sulfate, a naphthalene sulfonic-acid formalin condensate, polyoxyethylene alkyl phosphate, glycerol borate fatty acid ester, Polyoxyethylene glycerol fatty acid ester etc. can be illustrated.

[0023] As a nonionic activator, nonionic activators, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether, a polyoxyethylene oxypropylene block copolymer, a sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, a fluorine system, and a silicon system, can be illustrated.

[0024] As a cationic activator, an alkylamine salt, quaternary ammonium salt, alkyl pyridinium salt, an alkyl imidazolium salt, etc. can be illustrated. As both ionicity activator, an alkyl betaine, an alkylamine oxide, phosphazirone, etc. can be illustrated.

[0025] When the printing hand-ed of recording ink has permeability like paper, since it already carries out drying [of ** and appearance] for osmosis of recording ink early, a penetrating agent can be added. As such a penetrating agent, glycol ether, such as the diethylene-glycol monobutyl ether illustrated as an aqueous solvent, alkylene glycol, alkylene diol, the polyethylene-glycol mono-lauryl ether, sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium oleate, sodium dioctyl sulfosuccinate, etc. can be used. if [than this] more [a penetrating agent has effectiveness sufficient by the amount of 5 or less % of the weight used of recording ink and] — a blot of printing and a paper omission (print through) — a lifting — it is not desirable.

[0026] An antifungal agent can be added in order to prevent the mold to recording ink, and generating of bacteria. As an antifungal agent, the amine salt of sodium dehydroacetate, a sodium benzoate, sodium pyridine thione-1-oxide, zinc pyridine thione-1-oxide, 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, and 1-bends iso thiazoline-3-ON etc. is used. As for these, it is desirable to be contained in 0.05 - 1.0% of the weight of the range in recording ink.

[0027] A chelating agent blocks the metal ion in recording ink, and it can add it in order to prevent a deposit of the metal in the nozzle section, a deposit of the insolubility object in the inside of recording ink, etc. As a chelating agent, the sodium salt of ethylenediamine TETORAASE tick acid and ethylenediamine TETORAASE tick acid, the diammonium salt of ethylenediamine TETORAASE tick acid, the tetra-ammonium salt of ethylenediamine TETORAASE tick acid, etc. are used. As for these, it is desirable to be contained in 0.005 - 0.5% of the weight of the range in recording ink.

[0028] Moreover, since pH of recording ink is adjusted and stability with the stability of recording ink thru/or recording ink piping in a recording device is acquired, the buffer solutions, such as pH regulators, such as an amine, mineral salt, and ammonia, and a phosphoric acid, can be used. Moreover, since generating of the bubble at the time of the circulation inside the time of the regurgitation of recording ink or piping, migration, or manufacture of recording ink is prevented, a defoaming agent can also be added. Furthermore, a color can also be used in a form which does not have a problem in a water resisting property and lightfastness for the purpose of adjustment of the hue of a pigment, grant of concentration, etc. since distributed stability of a pigment may be worsened depending on

the activity of a color — a pigment — it is necessary to stop to 25 or less % of the weight of an activity preferably 40 or less % of the weight

[0029] Although that which insolubilized a disperse dye, the water-insoluble nature color of the oil color, direct dye, acid dye, basic dye, etc. by lake-ization, reactive dye, metallized dye, etc. are used as a color, the purification color from which mineral salt was removed is desirable. As a color Specifically The C.I. direct blacks 17, 19, 32, 51, 71, 108, 146, 154, and 166, the C.I. ADDO blacks 2, 7, 24, 26, 31, 52, 63, 112, and 118, the C.I. BASIC black 2, C.I. direct blue 6, 22, 25, 71, 90, 106, the C.I. acid blues 9, 22, 40, 59, 93, 102, 104, 113, 117, 120, 167, 229, and 234, the C.I. BASIC blues 1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, and 29, the C.I. direct red 1, 4, 17, 28, 83, the C.I. acid red 1, 6, 32, 37, 51, 52, 80, 85, 87, 92, 94, and 115, the 180,256,315,317.C.I. BASIC red 1, 2, 9, 12, 13, 14, and 37, the C.I. direct yellow 12 and 24, 26, 98, the C.I. acid yellow 11, 17, 23, 25, 29, 42, 61, and 71, the C.I. BASIC yellow 11, 28.C.I. direct Orange 34, 39, 44, 46, and 60, the C.I. direct violet 47 and 48, C. I. direct Brown 109, C.I. direct Green 59, C.I. acid Orange 7 and 19, the C.I. acid violet 49, the C.I. BASIC violet 7 and 14, and 27 grades can be illustrated. A urea, a dimethyl urea, etc. can also be added as other additives.

[0030] Although recording ink is based also on the method of a recording apparatus, it is desirable to adjust as a liquid of 0.8 to 15 centipoise (25 degrees C) viscosity. The surface tension of recording ink has desirable 25 – 60 dyn/cm, and although especially pH is not restrained, the range of it is 4–12, and it is desirable from the distributed stability of a processing pigment. [of the alkalinity of 7–10]

[0031] Hereafter, this invention is explained based on an example. Section and % and a certain **, weight section, and weight % is shown among an example, respectively.

(Examples 1–8 of processing of an organic pigment) On the conditions shown in a table 1, the organic pigment was processed as follows. After distributing the solvent and heating an organic pigment, it maintained adding and stirring a sulfonation agent. Subsequently, it poured underwater after several times washing with the solvent; rinsing was repeated again, and the aqueosity dispersing element (15% of solid content) of a processing pigment was obtained with the filter.

[0032]

[A table 1]

例	原料 (量)		溶剤 (量)		温度	スルホン化剤 (量)		時間
1	P. B. 15:3 ^{*)}	2 部	スルホン	120部	120℃	スルファミン酸	3 部	3
2		2 部	スルホン	140部	150℃	スルファミン酸	3 部	5
3		2 部	ピロリフン **	100部	80℃	スルファミン酸	3 部	5
4	P. V. 19 ^{*)}	2 部	スルホン	120部	100℃	スルファミン酸	2.5部	3
5		2 部	スルホン	100部	120℃	スルホン化ピロリフン塩	1.5部	3
6		2 部	スルホン	150部	140℃	スルファミン酸	3 部	3
7	P. Y.	2 部	スルホン	140部	100℃	スルファミン酸	3 部	4
8	138 ^{*)}	2 部	スルホン	150部	120℃	スルファミン酸	3.5部	3

[0033] *1 Copper copper-phthalocyanine-blue *2 Dimethyl Quinacridone *3 Kino FUTARON *4 N-methyl-2-pyrrolidone [0034] (Synthetic example of aqueosity resin) According to the synthesis method of acrylic resin, methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), and a methacrylic acid (MAA) were copolymerized by the following monomer presentation (mole ratio), and the copolymer of 3 yuan was compounded.

MMA EA MAA Molecular weight Synthetic example 1 1 0.5 0.5 10000 2 1 1.0 2.0 20000 3 1 2.0 1.0 20000 4 1 2.0 3.0 25000 5 1 3.0 1.0 28000 6 1 3.0 0.5 18000 [0035] (Examples 1–12) The sand mill was filled up with the compounding ratio (weight ratio) which shows the raw material shown in a table 2 in a table 2, and distribution of 3 – 4 hours was performed to it. Centrifugal separation of 10000rpm was performed the appropriate back, it filtered with the 0.45micro filter, and the recording ink for ink jets was produced.

[0036]

[A table 2]

記録液		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
処理原料	実施例 1	3										3	3
	2		3										
	3			3									
	4				3								
	5					3							
	6						3				3		
	7							3					
	8								3				
分散剤	分散剤 1		1		0.5				1		0.5		
	2			1	0.5		1			1	0.5		1
樹脂	合成例 1		0.2										
	合成例 2			0.3									
	合成例 3				0.2								
	合成例 4					0.1							
	合成例 5						0.2						0.1
溶剤	アクリル樹脂 1								0.2				
	アクリル樹脂 2									0.3			
	アクリル樹脂 3										0.2		
	アクリル樹脂 4											0.1	
中和剤	中和剤 1	0.1						0.1					
	2		0.1		0.1		0.2		0.1		0.1		0.2
湿潤剤	湿潤剤 1	9	10	10	10	10	15	9	10	10	10	10	15
	2												
溶剤	溶剤 1	1						1					
	2		1						1				
水	イオン交換水	85	85	85	85	85	80	85	85	85	85	85	80
防霉剤	防霉剤 1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	2						0.4						
キレート剤 EDTA		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05

[0037] Dispersant 1 The Nonion system activator by Kao Corp. "emulgen 420"

Dispersant 2 The Nonion system activator by Kao Corp. "emulgen A-90"

Dispersant 3 The Nonion system dispersant by Zeneka Co. "the SORUSU pass 27000"

Acrylic resin 1 40% acrylic resin 2 of acrylic resin emulsion "W-251" solid content by the Japanese polymer company The acrylic resin emulsion "Emma Polly TYN-50" by the Gifu shellac company, 44% acrylic resin 3 of solid content The acrylic resin water solution "the JON krill 62" by the Johnson polymer company, 31% acrylic resin 4 of solid content The acrylic resin water solution "JON krill 61J" by the Johnson polymer company, 31% of solid content [0038] Neutralizer 1 Dimethylamino ethanol neutralizer 2 Diethylamino ethanol neutralizer 3

Monoethanolamine wetting agent 1 Glycerol wetting agent 2 Ethylene glycol solvent 1 Isopropyl alcohol solvent 2

Ethyl alcohol solvent 3 N-methyl-2-pyrrolidone antifungal agent 1 "Pro KUSERU GXL" by Zeneka Co.

Antifungal agent 2 "Sodium OMAJIN" by Olin Corp.

Chelating agent Ethylenediamine TETORAASETIKKU acid sodium salt [0039] About the recording ink obtained in the example, dispersibility was evaluated by the following approach. Moreover, it recorded by having put the recording ink obtained in the example into the cartridge of an ink jet printer ("MJ700V2C" by Epson), and the following approach estimated the water resisting property of a record object, abrasion resistance, and lightfastness. A result is shown in a table 3. Furthermore, when natural thawing of the recording ink obtained in the example was carried out after one-week preservation at -40 degrees C, early viscosity was maintained and the stable injection property was shown. Moreover, when saved with the 50-degree C thermostat in January, early viscosity was maintained and the stable injection property was shown. Moreover, when carried out by repeating 50-degree-C cycle of 7 hours 3 times for -40-degree-C 7-hour and room temperature 7 hours, the early printing property and the physical-properties value of recording ink were maintained.

[0040] Water resisting property It was immersed in the copy paper "Xerox4024" after printing and 6-hour neglect and into tap water for 5 minutes, and OD value before and behind a trial was measured, and the rate which remained was shown.

Abrasion resistance Viewing estimated change of the printing section when rubbing the record object which carried out solid printing 3 times with the damp cotton swab to art paper.

Lightfastness It was exposed to the coating synthetic paper in fade meter after the printing lamination for 500 hours, and the color difference before and behind exposure was searched for.

Dispersibility Change of the particle diameter after preservation was measured for recording ink 50 degrees C for seven days.

good : -- poor less than 15nm change: -- change of 15nm or more [0041]

表 3

	耐水性	耐摩擦性	耐光性 ΔE	分散性
記録液 1	99	一部とれ	3.2	良
2	98	良	3.5	良
3	99	良	3.7	良
4	100	良	2.8	良
5	101	良	2.6	良
6	97	良	3.4	良
7	99	一部とれ	3.7	良
8	99	良	4.1	良
9	98	良	3.6	良
10	99	良	3.5	良
11	97	良	3.4	良
12	99	良	3.5	良

[0042]

[Effect of the Invention] Though it is moisture powder type recording ink for ink jets which distributed the pigment into the water liquid, dispersibility of recording ink of this invention is stable, and since the regurgitation stability in a nozzle is good, it can be used in the field of fields, such as creation of the document in office, marking of corrugated paper, numbering, and a bar code, print on demand, and draft quality.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110129

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

C 0 9 D 11/10

C 0 9 D 11/10

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-265719

(22) 出願日

平成8年(1996)10月7日

(71) 出願人

000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者

佐武 順

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン

キ製造株式会社内

(72) 発明者

浦木 久嗣

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン

キ製造株式会社内

(72) 発明者

上村 敏文

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン

キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録液

(57) 【要約】

【課題】 安定な分散性を有し、ノズルでの吐出安定性の良好な水性インクジェット用記録液の提供。

【解決手段】 水性の液体中に有機顔料を分散してなるインクジェット用記録液において、該有機顔料が、スルホン酸との反応性を有さない溶剤中に有機顔料を分散し、しかるのちスルホン化剤により処理した処理顔料、または顔料の粒子内部に実質的にスルホン酸基を有さず、顔料の粒子表面にスルホン酸基を有する処理顔料であることを特徴とするインクジェット用記録液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】水性の液体中に有機顔料を分散してなるインクジェット用記録液において、該有機顔料が、スルホン酸との反応性を有さない溶剤中に有機顔料を分散し、しかるのちスルホン化剤により処理した処理顔料であることを特徴とするインクジェット用記録液。

【請求項 2】水性の液体中に有機顔料を分散してなるインクジェット用記録液において、該有機顔料が、顔料の粒子内部に実質的にスルホン酸基を有さず、顔料の粒子表面にスルホン酸基を有する処理顔料であることを特徴とするインクジェット用記録液。

【請求項 3】スルホン酸との反応性を有さない溶剤が、活性プロトンをも有さないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット用記録液。

【請求項 4】スルホン酸との反応性を有さない溶剤が、N-メチル-2-ピロリドンまたはスルホランであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット用記録液。

【請求項 5】スルホン化剤が、スルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項 6】処理顔料のレーザ散乱法により測定した平均粒径が 10～150 nm であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか 1 項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項 7】処理顔料を固形分で 0.1～10 重量％含むことを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか 1 項に記載のインクジェット用記録液。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、分散安定性に優れ、ノズルでの吐出安定性の良好なインクジェット用記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりインクジェット用記録液としては、特開昭 53-61412 号公報、特開昭 54-89811 号公報、特開昭 55-65269 号公報に開示されているように、酸性染料、直接染料、塩基性染料等の水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したものがよく用いられている。しかし、水溶性染料としては、記録液の安定性を得るため、水に対する溶解性の高いものが一般的に用いられており、インクジェット記録物の耐水性が悪く、水をこぼしたりすると容易に記録部分の染料のにじみを生じるという問題があった。

【0003】このような耐水性の不良を改良するため、特開昭 56-57862 号公報に開示されているように、染料の構造を変えたり、塩基性の強い記録液を調製することが試みられている。また、特開昭 50-49004 号公報、特開昭 57-36692 号公報、特開昭 59-20696 号公報、特開昭 59-146889 号公

報に開示されているように、記録紙と記録液との反応をうまく利用して耐水性の向上を図ることも行われている。これらの方法は、特定の記録紙については著しい効果をあげているが、記録紙の制約を受けるという点で汎用性に欠け、特定の記録紙以外を用いた場合は、水溶性染料を使用する記録液では記録物の十分な耐水性が得られないことが多い。

【0004】また、耐水性の良好な記録液としては、油性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあがあるが、溶剤の臭気や溶剤の排出の問題があり、環境上好ましくない。また、大量の記録を行う場合や装置の設置場所によっては、溶剤回収等が必要になるという問題がある。そこで、記録物の耐水性をよくするために、水系媒体に顔料を分散した記録液の開発が行われている。

【0005】しかし、顔料は、染料と異なり微小粒子として分散させることおよび分散状態を安定に保つことが非常に困難である。一方、インクジェット用の記録液においては、プリンターの高解像度化につれノズル径が細くなってきており、これに伴い顔料の粒子径も微細化する必要が生じている。また、オーバーヘッドプロジェクター等の透明基材への画像形成においても染料並みの透明性に対する要求があり、顔料の発色の観点からも微細化が要求されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点を解決し、安定な分散性を有し、ノズルでの吐出安定性の良好な水性インクジェット用記録液を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水性の液体中に有機顔料を分散してなるインクジェット用記録液において、スルホン酸との反応性を有さない溶剤中に分散したのちスルホン化剤により処理した処理顔料を用いることにより、安定な分散性を有し、ノズルでの吐出安定性の良好な水性インクジェット用記録液が得られることを見出し、本発明に至った。スルホン化剤により有機顔料の表面を処理してなる処理顔料は、顔料の粒子表面にスルホン酸基を有していると考えられ、処理された顔料表面の働きにより水への分散性の向上と微小化が可能となる。

【0008】すなわち、本発明は、水性の液体中に有機顔料を分散してなるインクジェット用記録液において、該有機顔料が、スルホン酸との反応性を有さない溶剤中に有機顔料を分散し、しかるのちスルホン化剤により処理した処理顔料であることを特徴とするインクジェット用記録液に関する。また、本発明は、水性の液体中に有機顔料を分散してなるインクジェット用記録液において、該有機顔料が、顔料の粒子内部に実質的にスルホン酸基を有さず、顔料の粒子表面にスルホン酸基を有する

処理顔料であることを特徴とするインクジェット用記録液に関する。

【0009】本発明に用いられる有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジ、などのイソインドリノン系顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系、チオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が例示できる。

【0010】なかでも、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料およびキノフタロン系顔料からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機顔料を用いることが耐光性等の点から好ましい。有機顔料は、微細な粒子のものが好ましく、平均粒径10～150nm（レーザ散乱法による測定値）のものが良好である。

【0011】本発明に用いられるスルホン酸との反応性を有さない溶剤は、有機顔料が不溶解または難溶解な溶剤であり、活性プロトンをも有さないもの、特にN-メチル-2-ピロリドンまたはスルホランが好適である。スルホン酸との反応性を有さない溶剤は、有機顔料の溶剤による濡れおよび有機顔料のほぐれ状態を維持し、有機顔料をスルホン化剤で良好に処理するためには、有機顔料の3～200重量倍用いることが好ましい。溶剤の量が有機顔料の3重量よりも少ないと、有機顔料が凝集状態のまま処理される可能性が高く、微小な粒子が得られにくい。一方、200重量倍よりも多いと、スルホン化剤の反応性に悪影響がでたり、後の溶剤の除去、洗浄処理が多面で顔料の回収工程が大変になる。また、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【0012】本発明に用いられるスルホン化剤としては、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸、アミド硫酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、三酸化硫黄、発煙硫酸、硫酸等が挙げられ、なかでも、スルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸が好適である。スルホン化剤は、単独または2種以上を混合して用いることができる。スルホン化剤による処理は、有機顔料をスルホン酸との反応性を有さない溶剤に分散し、スルホン化剤を添

加したのち60～200℃に加熱し、あるいは60～200℃に加熱したのちスルホン化剤を添加し、0.5～5時間攪拌することにより行う。攪拌は、予めハイスピードミキサー等で高速攪拌し、スラリー状としたのち、穏やかな攪拌に移行してもよく、高速の攪拌を継続しながら加熱処理を行ってもよい。また、加熱処理後にはじめて、高速の攪拌を行ってもよい。

【0013】加熱処理した後、顔料のスラリーから、スルホン酸との反応性を有さない溶剤および残留するスルホン化剤を取り除く。取り除きは、水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行う。処理顔料のレーザ散乱法により測定した平均粒径は、10～150nm、さらには10～100nmであることが好ましい。このような粒径の処理顔料を用いると、記録液の製造における濾過操作が容易であり、記録液を保存した場合に経時での顔料の沈降も少ない。処理顔料は、インクジェット用記録液100重量部中に固形分で0.1～10重量部の範囲で含まれることが分散性の点で好ましい。

【0014】スルホン化処理を行った処理顔料は、10～40重量%程度の濃度になるように水性の液体中に添加してそのまま、あるいは通常の分散を短時間行うことにより、顔料の乾燥工程を経ずに、容易に水性顔料分散体とすることができる。この水性顔料分散体は、分散剤の添加をしなくても良好な分散性を示す処理顔料微粒子の分散体であるため、単に印字に適する濃度に希釈し、必要に応じてさらに添加剤を加え、濾過することにより、インクジェット用記録液とすることができるが、さらに分散剤等を用い分散機による分散を行い、安定で定着性の強いインクジェット用記録液とすることが好ましい。サンドミル等の通常の分散機でさらに分散を行うと、顔料が微細であり、安定した分散状態のインクジェット用記録液が、分散時間を多大にかけることなく短時間でかつ容易に得られる。

【0015】インクジェット用記録液の製造には、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、高圧の室内にてキャビテーション効果で分散する分散機等を用いることができる。また、混合攪拌は、通常の羽を用いた攪拌機による攪拌のほか、高速の分散機、乳化機等により行うことができる。

【0016】本発明のインクジェット用記録液は、孔径3μm以下のフィルター、好ましくは1.0μm以下のフィルター、さらに好ましくは0.45μm以下のフィルターにて十分濾過することが好ましい。フィルターの濾過に先立って、遠心分離によって大きな粒径のものを除くこともでき、これによってフィルターによる濾過における目詰まりを少なくし、フィルターの使用期間が長くなる。

【0017】水性の液体としては、水および必要に応じて水性溶剤を用いることができる。水としては、金属イ

オン等を除去したイオン交換水ないし蒸留水を用いることができ、水は記録液中に5.0～9.8重量%の範囲で含まれることが好ましい。水性溶剤は、記録液のノズル部分での乾燥、固化を防止し、記録液を安定して噴射させ、保湿剤としても働くものであり、単独または混合して記録液中に0～2.5重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0018】水性溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ケトンアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、2, 4, 6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン等を例示できる。また、記録液の乾燥を速める目的においては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類も用いることができる。

【0019】本発明のインクジェット用記録液は、被印刷体への定着性を強固にするため、水性樹脂を含むことが好ましい。水性樹脂は、処理顔料の分散性にも寄与する。なお、被印刷体がインク受理性を有する場合には、水性樹脂は必要ない。水性樹脂としては、水に溶解する水溶解性の樹脂や、水に分散する水分散性のエマルジョン樹脂、コロイダルディスパーション樹脂が、それぞれ単独ないし混合して用いられる。水性樹脂として具体的には、アクリル系、スチレン-アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、フッ素系等の水溶解性樹脂および水分散性樹脂が挙げられる。

【0020】被印刷体への定着性を目的とするときには、水性樹脂は、記録液中に0.1～1.0重量%の範囲で用いられることが好ましい。この量よりも少ないと、顔料を強固に定着できない。また、この量よりも多くなると、記録液の粘度が上昇しすぎたり吐出安定性が低下したりするようになる。なお、水性樹脂として水溶解性の樹脂を用いた場合、記録液の粘度を高くする傾向があるが、水分散性の樹脂では粘度を低く抑えることができたり、また、記録物の耐水性をより向上させることができる。水性樹脂を用いる場合には、アンモニア、アミン、無機アルカリ等の中和剤を加え、水性樹脂の溶解ないし分散の安定性を調整することが好ましい。

【0021】本発明のインクジェット用記録液には、分散剤、表面張力、浸透の調整剤、防黴剤、キレート剤、消泡剤等の添加剤を必要に応じ配合することができる。分散剤は、顔料の安定な分散を維持させるため、あるいは水性樹脂を分散剤の用途で使用できない時、あるいはさらに安定な分散をさせるために用いることができる。分散剤としては、アニオン性、非イオン性、カチオン

性、両イオン性の活性剤を用いることができる。

【0022】アニオン性活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等が例示できる。

【0023】非イオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性活性剤が例示できる。

【0024】カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が例示できる。両イオン性活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等が例示できる。

【0025】記録液の被印刷体が紙のように浸透性を有するときには、記録液の浸透をはやめ、見掛けの乾燥性を早くするため浸透剤を加えることができる。このような浸透剤としては、水性溶剤として例示したジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル、アルキレングリコール、アルキレンジオール、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等を用いることができる。浸透剤は、記録液の5重量%以下の使用量で十分な効果があり、これよりも多いと印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こし好ましくない。

【0026】防黴剤は、記録液への黴や細菌の発生を防止するために添加することができる。防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオン-1-オキサイド、ジメチルピリジンチオン-1-オキサイド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1-ベンズイソチアゾリン-3-オンのアミン塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.05～1.0重量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0027】キレート剤は、記録液中の金属イオンを封鎖するものであり、ノズル部での金属の析出や記録液中での不溶解性物の析出等を防止するために加えることが

できる。キレート剤としては、エチレンジアミンテトラアセティックアシド、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのジアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのテトラアンモニウム塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.005～0.5重量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0028】また、記録液のpHを調整し、記録液の安定ないし記録装置中の記録液配管との安定性を得るため、アミン、無機塩、アンモニア等のpH調整剤、リン酸等の緩衝液を用いることができる。また、記録液の吐出時あるいは配管内部での循環、移動、あるいは記録液の製造時の泡の発生を防止するため消泡剤を添加することもできる。さらに、顔料の色相の調整、濃度の付与等を目的として、耐水性、耐光性に問題の無いような形で染料も使用できる。染料の使用によっては、顔料の分散安定性を悪くすることもあるので、顔料の40重量%以下、好ましくは25重量%以下の使用に止める必要がある。

【0029】染料としては、分散染料、油溶染料の水不溶性染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料等をレーキ化により不溶化したもの、反応性染料、含金属染料等が用いられるが、無機塩の除去された精製染料が好ましい。染料として具体的には、C. I. ダイレクトブラック17, 19, 32, 51, 71, 108, 146, 154, 166, C. I. アッドブラック2, 7, 24, 26, 31, 52, 63, 112, 118, C. I. ベーシックブラック2, C. I. ダイレクトブルー6, 22, 25, 71, 90, 106, C. I. アシッドブルー9, 22, 40, 59, 93, 102, 104, 113, 117, 120, 167, 229, 234, C. I. ベイシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29, C. I. ダイレクトレッド1, *

*4, 17, 28, 83, C. I. アシッドレッド1, 6, 32, 37, 51, 52, 80, 85, 87, 92, 94, 115, 180, 256, 315, 317. C. I. ベイシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 37, C. I. ダイレクトエロー12, 24, 26, 98, C. I. アシッドエロー11, 17, 23, 25, 29, 42, 61, 71, C. I. ベーシックエロー11, 28. C. I. ダイレクトオレンジ34, 39, 44, 46, 60, C. I. ダイレクトバイオレット47, 48, C. I. ダイレクトブラウン109, C. I. ダイレクトグリーン59, C. I. アシッドオレンジ7, 19, C. I. アシッドバイオレット49, C. I. ベーシックバイオレット7, 14, 27等が例示できる。その他の添加剤として、尿素、ジメチル尿素等を加えることもできる。

【0030】記録液は、記録装置の方式にもよるが、粘度0.8～15センチポイズ(25℃)の液体として調整することが好ましい。記録液の表面張力は25～60 dyn/cmが好ましく、pHは特に制約されないが4～12の範囲であり、処理顔料の分散安定性からは7～10のアルカリ性が好ましい。

【0031】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。例中、部および%とあるは、重量部および重量%をそれぞれ示す。

(有機顔料の処理例1～8)表1に示す条件で、以下のように有機顔料を処理した。有機顔料を溶剤に分散させ、加熱したのち、スルホン化剤を添加し、攪拌しながら維持した。ついで、溶剤にて数回洗浄後、水中に注ぎ、再度水洗を繰り返し、フィルターにて処理顔料の水溶性分散体(固形分15%)を得た。

【0032】

【表1】

処理例	顔料（量）		溶剤（量）		温度	スルホン化剤（量）		時間
1	P. B. 15:3 ^{*1}	2 部	スルホン	120部	120℃	スルファミン酸	3 部	3
2		2 部	スルホン	140部	150℃	スルファミン酸	3 部	5
3		2 部	ピロリフィン ^{**}	100部	80℃	スルファミン酸	3 部	5
4	P. V. 19 ^{**}	2 部	スルホン	120部	100℃	スルファミン酸	2.5部	3
5		2 部	スルホン	100部	120℃	スルホン化ピロリフィン塩	1.5部	3
6		2 部	スルホン	150部	140℃	スルファミン酸	3 部	3
7	P. Y.	2 部	スルホン	140部	100℃	スルファミン酸	3 部	4
8	138 ^{**}	2 部	スルホン	150部	120℃	スルファミン酸	3.5部	3

【0033】*1 銅フタロシアニンブルー

*2 ジメチルキナクリドン

*3 キノフタロン

*4 N-メチル-2-ピロリドン

【0034】(水性樹脂の合成例)アクリル樹脂の合成※

	MMA	EA	MAA	分子量
合成例1	1	0.5	0.5	10000

※法に従い、メチルメタクリレート(MMA)、エチルアクリレート(EA)、メタクリル酸(MAA)を下記のモノマー組成(モル比)で共重合し、3元共重合体を合成した。

2	1	1.0	2.0	20000
3	1	2.0	1.0	20000
4	1	2.0	3.0	25000
5	1	3.0	1.0	28000
6	1	3.0	0.5	18000

【0035】(実施例1～12) サンドミルに、表2に示す原料を、表2に示す配合比(重量比)で充填し、3～4時間の分散を行った。しかるのち、10000rpmの遠心分離を行い、0.45μmのフィルターにて濾過*

*し、インクジェット用記録液を作製した。

【0036】

【表2】

記録液	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
処理原料	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
分散剤	分散剤1 2 3	1	1	0.5 0.5		1		1	1	0.5 0.5		1
樹脂	合成例1 合成例2 合成例3 合成例4 合成例5 アクリル樹脂1 アクリル樹脂2 アクリル樹脂3 アクリル樹脂4	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2		0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
中和剤	中和剤1 2 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
湿潤剤	湿潤剤1 2	9	10	10	10	15	9	10	10	10	10	15
溶剤	溶剤1 2 3	1	1		1		1	1			1	
水	イオン交換水	85	85	85	85	80	85	85	85	85	85	80
防曇剤	防曇剤1 2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
キレート剤	EDTA	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05

【0037】分散剤1 花王社製ノニオン系活性剤「エマルゲン420」

分散剤2 花王社製ノニオン系活性剤「エマルゲンA-90」

分散剤3 ゼネカ社製ノニオン系分散剤「ソルスパス27000」

アクリル樹脂1 日本ポリマー社製アクリル樹脂エマルジョン「W-251」固形分40%

アクリル樹脂2 岐阜シェラック社製アクリル樹脂エマルジョン「エマポリーTYN-50」、固形分44%

アクリル樹脂3 ジョンソンポリマー社製アクリル樹脂水溶液「ジョンクリル62」、固形分31%

アクリル樹脂4 ジョンソンポリマー社製アクリル樹脂水溶液「ジョンクリル61J」、固形分31%

【0038】中和剤1 ジメチルアミノエタノール

中和剤2 ジエチルアミノエタノール

中和剤3 モノエタノールアミン

湿潤剤1 グリセリン

湿潤剤2 エチレングリコール

溶剤1 イソプロピルアルコール

溶剤2 エチルアルコール

溶剤3 N-メチル-2-ピロリドン

防曇剤1 ゼネカ社製「プロクセルGXL」

防曇剤2 オーリン社製「ソジウムオマジン」

キレート剤 エチレンジアミンテトラアセティックアシドナトリウム塩

【0039】実施例で得られた記録液について、下記の方法で分散性を評価した。また、実施例で得られた記録液をインクジェットプリンター(エプソン社製「MJ700V2C」)のカートリッジに入れて記録を行い、記録物の耐水性、耐摩擦性、耐光性を下記の方法で評価した。結果を表3に示す。さらに、実施例で得られた記録液を-40℃で一週間保存後、自然解凍したところ、初期の粘度を維持しており、安定な噴射特性を示した。また、50℃の恒温槽で1月保存したところ、初期の粘度を維持しており、安定な噴射特性を示した。また、-4

0℃7時間、室温7時間、50℃7時間のサイクルを3回繰り返して行ったところ、初期の印字特性および記録液の物性値を維持していた。

【0040】耐水性 コピー用紙「Xerox4024」に印字、6時間放置後、水道水中に5分浸漬し、試験前後のOD値を測定し、残存した率を示した。

耐摩擦性 アート紙にベタ印字した記録物を湿った綿棒にて3回こすったときの印字部の変化を目視にて評価した。

耐光性 塗工合成紙に印字ラミネート後、フェードメーターで500時間曝露し、曝露前後の色差を求めた。

分散性 記録液を50℃7日間保存後の粒子径の変化を測定した。

良 : 15nm未満の変化

不良 : 15nm以上の変化

【0041】

表3

	耐水性	耐摩擦性	耐光性 ΔE	分散性	
記録液1	99	一部とれ	3.2	良	20
2	98	良	3.5	良	
3	99	良	3.7	良	
4	100	良	2.8	良	
5	101	良	2.6	良	
6	97	良	3.4	良	
7	99	一部とれ	3.7	良	
8	99	良	4.1	良	
9	98	良	3.6	良	
10	99	良	3.5	良	
11	97	良	3.4	良	30
12	99	良	3.5	良	

【0042】

*

*【発明の効果】本発明の記録液は、顔料を水性の液体に分散した水分散型のインクジェット用記録液でありながら、分散性が安定しており、ノズルでの吐出安定性が良好なため、オフィスにおける書類の作成、ダンボールのマーキング、ナンバリング、バーコード等の分野、オンデマンド印刷、簡易印刷の分野にて利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 保春

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内